

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/77058 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 220/04,
C04B 24/26, C08F 216/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02251

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2000 (14.03.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 26 611.5 11. Juni 1999 (11.06.1999) DE

HÜBSCH, Christian [DE/DE]; Dorfstrasse 14, 83703
Gmund (DE). LEITNER, Hubert [AT/AT]; Oberhauser-
strasse 149, 8967 Haus/Ennstal (AT). GRASSL, Harald
[DE/DE]; Untersteiner Strasse 18, 83471 Schönauf (DE).
KERN, Alfred [DE/DE]; Ringstrasse 24, 84558 Kirch-
weidach (DE).

(74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9,
81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CA, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): SKW BAUCHEMIE GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-
Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ALBRECHT, Ger-
hard [DE/DE]; Jägerweg 7a, 83342 Tacherting (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPOLYMERS BASED ON UNSATURATED MONO- OR DICARBOXYLIC ACID DERIVATIVES AND
OXYALKYLENE GLYCOL ALKENYL ETHERS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE AUF BASIS VON UNGESÄTTIGTEN MONO- ODER DICARBONSÄURE-DERIVATEN
UND OXYALKYLENGLYKOL-ALKENYLETHERN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to copolymers which are based on mono or dicarboxylic acid derivatives, oxyalkylene glycol
alkenyl ethers, vinyl polyalkylene glycol-, polysiloxane- or ester compounds in addition to the use thereof as additives for aqueous
suspensions based on mineral or bituminous binding agents. The copolymers provide aqueous building material suspensions with
excellent processing properties even in the smallest of doses without inhibiting resistance. The drastic reduction of the water/binding
agent content achieved by the use of the inventive copolymers results in highly flowable building materials without any segregation
of individual constituents in said building material mixture.

(57) Zusammenfassung: Es werden Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten, Oxyalkylen-
glykol-Alkenylethern, vinyllischen Polyalkylen glykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindungen beschrieben, sowie deren Verwendung
als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen auf Basis von mineralischen oder bituminösen Bindemitteln. Die Copolymere verleihen
wässrigen Baustoffsuspensionen ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften auch in geringster Dosierung, ohne die Festigkeits-
entwicklung zu verzögern. Außerdem führt eine extreme Absenkung des Wasser/Bindemittel-Anteils mit den erfindungsgemäßen
Copolymeren noch zu hochfließfähigen Baustoffen, ohne dass es zu einer Segregation von einzelnen Bestandteilen der Baustoffmi-
schung kommt.

WO 00/77058 A1

**Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern,
Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung**

5

Beschreibung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Copolymere als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen anorganischer oder organischer Feststoffe.

15

20

25

Es ist bekannt, dass man wässrigen Aufschlämmungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen wie Tonen, Porzellanschlicker, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl, Pigmenten, Talkum, Kunststoffpulvern und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d.h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zusetzt. Diese in der Regel ionische Gruppen enthaltenden Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Verarbeitbarkeit speziell von hochkonzentrierten Suspensionen zu verbessern. Dieser Effekt wird gezielt auch bei der Herstellung von Baustoffmischungen auf der Basis von Zement, Kalk sowie calciumsulfatbasierenden hydraulischen Bindemitteln, gegebenenfalls auch im Gemisch mit organischen (z.B. bituminösen) Anteilen und weiterhin für keramische Massen, Feuerfestmassen und Ölfeldbausteine ausgenutzt.

30

Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich als für den nachfolgenden

Hydratations- bzw. Erhärtungsprozess notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlraumanteil im Baukörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

5

Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im Allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel sind vor allem Polykondensationsprodukte auf Basis von Naphthalin- oder Alkyl-naphthalinsulfonsäuren (vgl. EP-A-0 214 412) bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehydharze (vgl. DE-PS 16 71 017) bekannt.

15

Nachteilig bei diesen Zusatzmitteln ist die Tatsache, dass ihre ausgezeichnete verflüssigende Wirkung insbesondere im Betonbau nur über eine kurze Zeitspanne bestehen bleibt. Der Abfall der Verarbeitbarkeit von Betonmischungen ("Slump-loss") in kurzer Zeit kann insbesondere dort zu Problemen führen, wo zwischen Herstellung und Einbau des Frischbetons, beispielsweise durch lange Förder- und Transportwege, ein großer Zeitraum liegt.

20

Ein zusätzliches Problem ergibt sich bei der Anwendung derartiger Fließmittel im Bergbau und im Innenbereich (Gipskartonplattentrocknung, Anhydritfließestrich-Anwendungen, Betonfertigteilherstellung), da es zur Freisetzung des in den Produkten herstellungsbedingt enthaltenen toxischen Formaldehyds und damit zu beträchtlichen arbeitshygienischen Belastungen kommen kann. Aus diesem Grund wurde auch schon versucht, stattdessen formaldehydfreie Betonfließmittel aus Maleinsäuremonoestern und Styrol, beispielsweise entsprechend der EP-A-0 306 449 zu entwickeln. Die Fließwirkung von Betonmischungen kann mit Hilfe dieser Zusatzmittel über

25

30

einen ausreichend langen Zeitraum aufrechterhalten werden, jedoch geht die ursprünglich vorhandene, sehr hohe Dispergierwirkung nach Lagerung der wässrigen Zubereitung des Fließmittels, bedingt durch die Hydrolyse des polymeren Esters, sehr schnell verloren.

5

Dieses Problem tritt bei Fließmitteln auf Basis von Alkylpolyethylenglykolallylethern und Maleinsäureanhydrid entsprechend der EP-A- 0 373 621 nicht auf. Jedoch handelt es sich bei diesen Produkten, ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen, um oberflächenaktive Verbindungen, die unerwünscht hohe Anteile von Luftporen in die Betonmischung einführen, woraus Einbußen bei der Fertigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs resultieren.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, den wässrigen Lösungen dieser Polymerverbindungen Antischaummittel, wie z.B. Tributylphosphat, Silikonderivate und verschiedene wasserunlösliche Alkohole im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, zuzusetzen. Das Einmischen dieser Komponenten und die Aufrechterhaltung einer lagerstabilen homogenen Form der entsprechenden Formulierungen gestaltet sich auch selbst dann recht schwierig, wenn diese Antischaummittel in Form von Emulsionen zugesetzt werden.

Durch den vollständigen oder zumindest teilweisen Einbau einer entschäumend oder antilufteinführenden Struktureinheit in das Copolymer kann das Problem der Entmischung gemäß der DE 195 13 126 A1 gelöst werden.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die hohe Wirksamkeit und der geringe "Slump-loss" der hier beschriebenen Copolymere oft zu unzureichenden Stunden-Festigkeiten des Betons führt. Auch weisen derartige Copolymere insbesondere dort nicht die optimalen Eigenschaften auf, wo mit geringstmöglichem Wasseranteil ein besonders dicht gefügter und daher

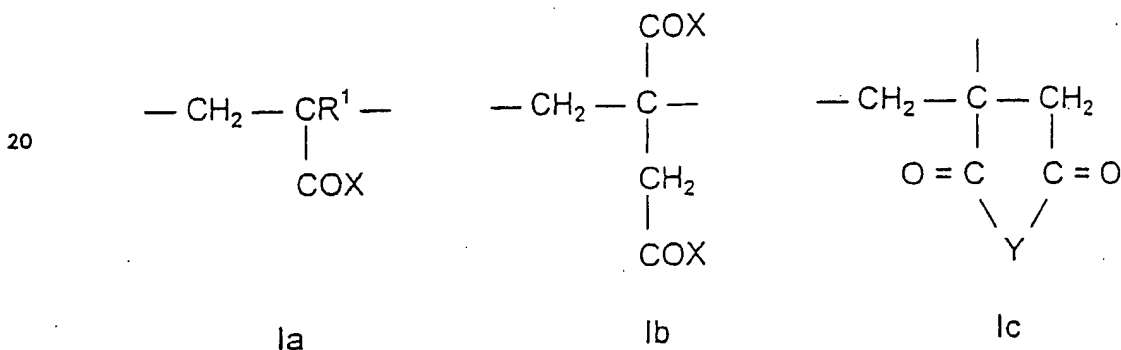
30

hochfester und hochbeständiger Beton erzeugt und auf eine Dampfhärtung (Fertigteilindustrie) zur Beschleunigung des Erhärtungsprozesses verzichtet werden soll.

- 5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Copolymere bereitzustellen, welche die genannten Nachteile der bekannten Mittel nicht aufweisen, d.h. die schon bei geringer Dosierung die Verarbeitbarkeit hochkonzentrierter Baustoffmischungen praxisgerecht lange aufrecht erhalten und gleichzeitig erhöhte Festigkeit im erhärteten Zustand des Baustoffs durch eine extreme Absenkung des Wasser/Bindemittel-Verhältnisses ergeben.

15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Copolymere auf Basis der Reste von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie

- a) 51 bis 95 Mol.-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib und/oder Ic



- 25 worin $\text{R}^1 =$ Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
 $\text{X} = \text{O}_a\text{M}, -\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2, -\text{NH}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2,$
 $\text{M} =$ Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, ein Ammoniumion oder einen organischen Aminrest,
 30 $a = \frac{1}{2}$ oder 1,

- 5 -

R^2 = Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen,

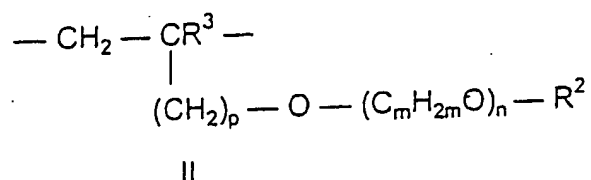
$Y = O, NR^2,$

$m = 2$ bis 4 und

$n = 0$ bis 200

bedeuten,

b) 1 bis 48,9 Mol-% Baugruppen der allgemeinen Formel II



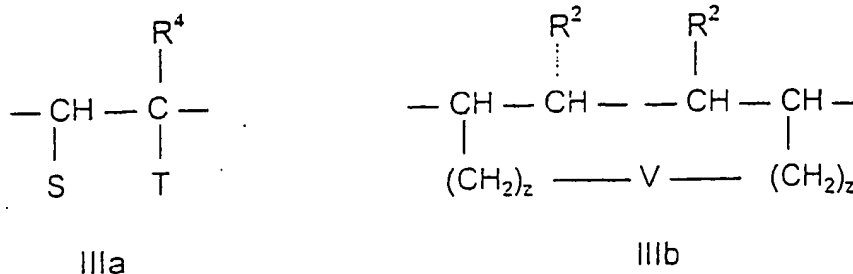
worin

R^3 Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen

$p = 0$ bis 3

bedeuten und R^2 , m und n die oben genannte Bedeutung besitzen,

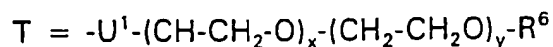
c) 0,1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb



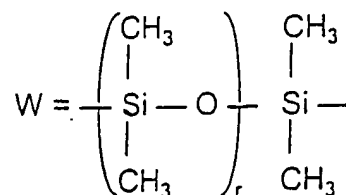
worin

$S = H, -COO_aM, -COOR^5$

- 6 -



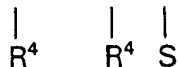
|

CH₃-W-R⁷-CO-[NH-(CH₂)₃]₅-W-R⁷-CO-O-(CH₂)_z-W-R⁷-(CH₂)_z-V-(CH₂)_z-CH=CH-R²-COOR⁵ im Falle von S = -COOR⁵ oder COO₈MU¹ = -CO-NH-, -O-, -CH₂O-U² = -NH-CO-, -O-, -OCH₂-V = -O-CO-C₆H₄-CO-O- oder -W-R⁴ = H, CH₃R⁵ = aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20

C-Atomen, cycloaliphatischen

Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen,

Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen

R⁶ = R², -CH₂-CH-U²-C=CHR⁷ = R², -[(CH₂)₃-NH]₅-CO-C=CH-(CH₂)_z-O-CO-C=CH

r = 2 bis 100

s = 1, 2

z = 0 bis 4

- 7 -

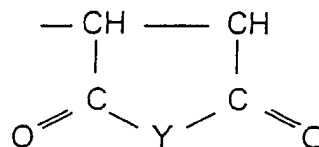
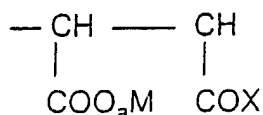
x = 1 bis 150

y = 0 bis 15

bedeuten sowie

5

- d) 0 bis 47,9 Mol Baugruppen der allgemeinen Formel IVa und/oder IVb enthalten



10

IVa

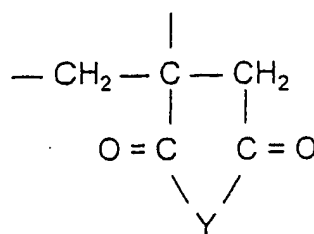
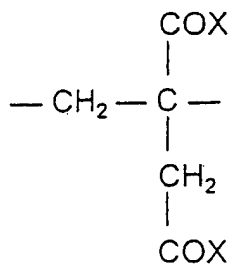
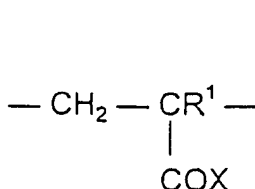
IVb

worin a, M, X und Y die oben angegebene Bedeutung besitzen.

15 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Copolymere auf der Basis von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern in geringster Dosierung wässrigen Baustoffsuspensionen ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften verleihen, ohne die Festigkeitsentwicklung zu verzögern. Besonders überraschend war die Tatsache, dass eine extreme Absenkung des Wasser/Bindemittel-Anteils noch zu hochfließfähigen Baustoffen mit den erfindungsgemäßen Copolymeren führt und es zu keiner Segregation von einzelnen Bestandteilen der Baustoffmischung kommt.

25 Die Copolymere der Erfindung enthalten mindestens 3, vorzugsweise jedoch 4 Baugruppen a), b), c) und d). Die erste Baugruppe a) stellt ein Mono- oder Dicarbonsäure-Derivat mit der allgemeinen Formel Ia, Ib oder Ic dar.

30



Ia

Ib

Ic

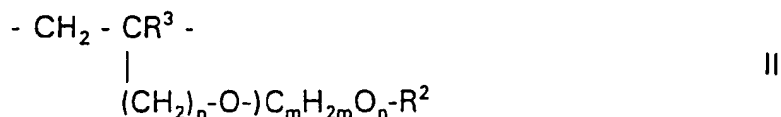
Beim Monocarbonsäure-Derivat Ia bedeutet R^1 Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise eine Methylgruppe. X in den Strukturen Ia und Ib steht für $-O_aM$ und/oder $-O-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$ bzw. $-NH-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$ mit folgender Bedeutung für M, a, m, n und R^2 :

M bedeutet Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium, einen organischen Aminrest sowie $a = \frac{1}{2}$ oder 1, je nachdem, ob es sich bei M um ein ein- oder zweiwertiges Kation handelt. Organische Aminreste sind vorzugsweise substituierte Ammonium-Gruppen, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C_{1-20} -Alkylaminen, C_{1-20} -Alkanolaminen, C_{5-8} -Cycloalkylaminen und C_{6-14} -Arylaminen. Beispiele für geeignete Amine von denen sich diese Reste ableiten sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin, Diphenylamin in der protonierten (Ammonium)Form.

R^2 kann sein Wasserstoff, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der gegebenenfalls noch substituiert sein kann, $m = 2$ bis 4 sowie $n = 0$ bis 200. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe können hierbei linear oder verzweigt sowie gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bevorzugte Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste, die noch durch Gruppen wie $-CN$, $-COOR^1$, $-R^1$, $-OR^1$ und vorzugsweise durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können.

Anstelle des oder neben dem Dicarbonsäure-Derivat gemäß Formel Ib kann die Baugruppe a) (Mono- oder Dicarbonsäure-Derivat) auch in cyclischer Form entsprechend Formel Ic vorliegen, worin $Y = O$ (Säureanhydrid) oder NR^2 (Säureimid) darstellen mit der oben bezeichneten Bedeutung für R^2 .

Die zweite Baugruppe b) entspricht Formel II



5 und leitet sich von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern ab. m , n und R^2 besitzen die oben angegebene Bedeutung. R^3 bedeutet Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen, der linear oder verzweigt oder auch ungesättigt sein kann. p kann Werte zwischen 0 und 3 annehmen.

10

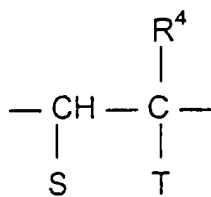
Vorzugsweise bedeuten in den Formeln Ia, Ib und II $m = 2$ und/oder 3, sodass es sich um Polyalkylenoxid-Gruppen handelt, die sich von Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid ableiten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet p in Formel II 0 oder 1, d.h. es

15

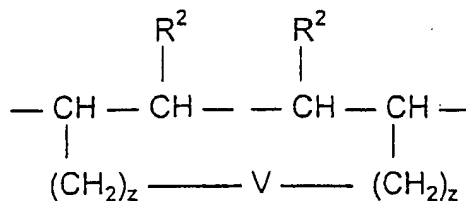
handelt sich um Vinyl- und/oder Alkylpolyalkoxylate.

Die dritte Baugruppe c) entspricht der Formel IIIa oder IIIb

20



IIIa



IIIb

25

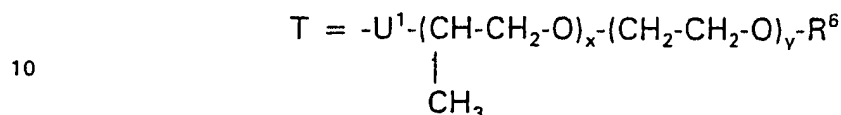
In Formel IIIa kann $\text{R}^4 = \text{H}$ oder CH_3 sein, je nachdem es sich um Acryl- oder Methacrylsäure-Derivate handelt. S kann hierbei $-\text{H}$, $-\text{COO}_a\text{M}$ oder $-\text{COOR}^5$ bedeuten, wobei a und M die oben erwähnte Bedeutung besitzen und R^5 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein

30

Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen ist. Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest kann linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste; bevorzugte Arylreste sind Phenyl- oder Naphthylreste. Im

Fälle von $T = -\text{COOR}^5$ ist $S = \text{COO}_a\text{M}$ oder $-\text{COOR}^5$. Für den Fall, dass T und $S = \text{COOR}^5$ sind, leiten sich die entsprechenden Baugruppen von den Dicarbonsäureestern ab.

- 5 Neben diesen Esterstruktureinheiten können die Baugruppen c) noch andere hydrophobe Strukturelemente enthalten. Hierzu gehören die Polypropylenoxid- bzw. Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Derivate der allgemeinen Formel



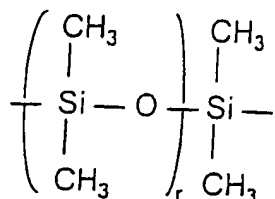
- x bedeutet eine Zahl von 1 bis 150 und y von 0 bis 15. Die Polypropylenoxid(-Polyethylenoxid-)-Derivate können hierbei über eine Gruppierung U^1 mit dem Ethylrest der Baugruppe c) entsprechend Formel IIIa verknüpft sein, wobei $\text{U}^1 = -\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2-\text{O}$ bedeutet. Es handelt sich also um die entsprechenden Amid-, Vinyl- oder Allylether der Baugruppe der Formel IIIa. R^6 kann hierbei wiederum R^2 (Bedeutung von R^2 siehe oben) oder



- sein, wobei $\text{U}^2 = -\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{OCH}_2-$ bedeutet und S die oben beschriebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen stellen
- 25 Polypropylenoxid(-Polyethylenoxid-)-Derivate von den bifunktionellen Alkenylverbindungen entsprechend Formel IIIa dar.

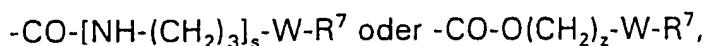
- Als weiteres hydrophobes Strukturelement können die Verbindungen der Formel IIIa Polydimethylsiloxan-Gruppen enthalten, was im Formelschema
- 30 IIIa $T = -\text{W}-\text{R}^7$ entspricht.

W bedeutet



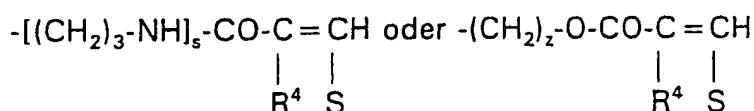
(nachfolgend Polydimethylsiloxan-Gruppierung genannt), R^7 kann $= R^2$ sein und r kann hierbei Werte von 2 bis 100 annehmen.

- 10 Die Polydimethylsiloxan-Gruppierung kann nicht nur direkt an den Ethylenrest gemäß Formel IIIa gebunden sein, sondern auch über die Gruppierungen



wobei R^7 vorzugsweise $= R^2$ bedeutet und $s = 1$ oder 2 und $z = 0$ bis 2

- 15 bedeuten. R^7 kann außerdem noch ein Rest der Formel



- 20 sein.

Dann handelt es sich um die difunktionellen Ethylenverbindungen der Formel IIIa, die über die entsprechenden Amid- oder Estergruppierungen miteinander verknüpft sind und wobei nur eine Ethylengruppe copolymerisiert wurde.

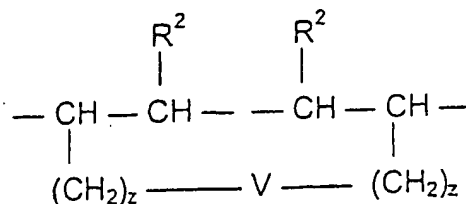
25

Ähnlich verhält es sich auch mit den Verbindungen gemäß Formel IIIa mit $T = (\text{CH}_2)_z-\text{V}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$, wobei $z = 0$ bis 4 , V entweder ein Polydimethylsiloxan-Rest W oder ein $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$ Rest ist und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen leiten sich von

30 den entsprechenden Dialkenyl-phenyl-dicarbonsäureestern oder Dialkenyl-polydimethylsiloxan-Derivaten ab.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, dass nicht nur eine, sondern beide Ethylengruppen der difunktionellen Ethylenverbindungen copolymerisiert sind. Dabei ergeben sich Baugruppen entsprechend der Formel IIIb

5

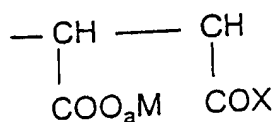


IIIb

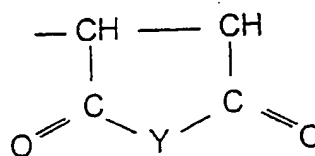
10 wobei R^2 , V und z die bereits beschriebene Bedeutung besitzen.

Die vierte Baugruppe d) leitet sich ab von einem ungesättigten Dicarbonsäure-Derivat und weist die allgemeine Formel IVa und/oder IVb auf

15



IVa



IVb

20 in der a, M, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben.

Es ist erfindungswesentlich, dass die Copolymere der Erfindung 51 bis 95 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib und/oder Ic, 1 bis 48,9 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb und 0 bis 47,9 Mol-% Baugruppen der Formel IVa und/oder IVb enthalten.

Bevorzugt sind Copolymeren, die 55 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 19,5 bis 39,5 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,5 bis 2 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb und 5 bis 20 Mol-% Baugruppen der Formel IVa und/oder IVb enthalten.

30

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere zusätzlich noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen a bis d, Strukturen, die sich von Monomeren auf Basis von Vinyl- oder (Meth-)Acrylsäure-Derivaten wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Ethylen, Propylen, Isobuten, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, AMPS, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Butylacrylat, Allylhexylacrylat u.a. ableiten.

Die Anzahl der sich wiederholenden Struktureinheiten in den Copolymeren ist nicht eingeschränkt. Als besonders vorteilhaft haben sich jedoch Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 1000 bis 100.000 g/Mol erwiesen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Wesentlich ist hierbei, dass man 51 bis 95 Mol-% eines ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivats, 1 bis 48,9 Mol-% eines Oxyalkylen-Alkenylethers, 0,1 bis 5 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindung und 0 bis 55 Mol-% eines Dicarbonsäure-Derivates mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.

Als ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure-Derivate, welche die Baugruppen der Formel Ia, Ib bzw. Ic bilden, werden vorzugsweise eingesetzt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäureimid und Itaconsäuremonoamid.

Anstelle von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und Itaconsäuremonoamid können auch deren ein- oder zweiwertige Metallsalze,

vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumsalze verwendet werden.

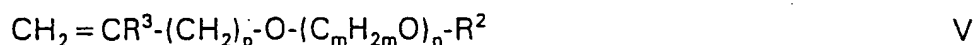
Handelt es sich bei dem Acryl-, Methacryl- oder Itaconsäurederivat um einen
 5 Ester, so werden bevorzugt Derivate verwendet, deren alkoholische
 Komponente ein Polyalkylenglykol der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$
 ist mit $\text{R}^2 = \text{H}$, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
 cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen,
 gegebenenfalls substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sowie $m = 2$
 10 bis 4 und $n = 0$ bis 200.

Die bevorzugten Substituenten am Arylrest sind $-\text{OH}-$, $-\text{COO}^-$ oder
 $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen.

15 Die ungesättigten Monocarbonsäure-Derivate können nur als Monoester
 vorliegen, während im Falle der Dicarbonsäure Itaconsäure auch
 Diesterderivate möglich sind.

Die Derivate der Formel Ia, Ib und Ic können auch als Mischung von
 20 veresterten und freien Säuren vorliegen und werden vorzugsweise in einer
 Menge von 55 bis 75 Mol-% verwendet.

Die zweite erfindungswesentliche Komponente zur Herstellung der
 erfindungsgemäßen Copolymeren stellt ein Oxyalkylenglykol-Alkenylether
 25 dar, der vorzugsweise in einer Menge von 19,5 bis 39,5 Mol-% eingesetzt
 wird. Bei den bevorzugten Oxyalkylenglykol-Alkenylethern entsprechend der
 Formel V

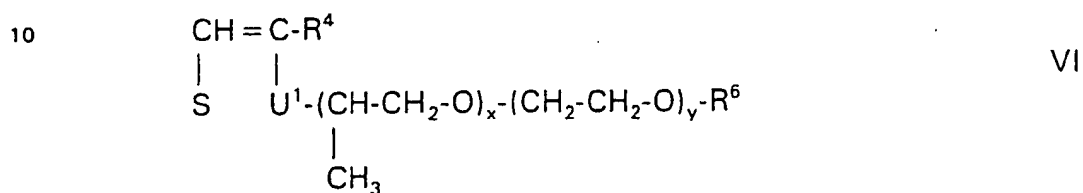


bedeuten $\text{R}^3 = \text{H}$ oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis
 30 5 C-Atomen und $p = 0$ bis 3. R^2 , m und n besitzen die bereits oben
 genannte Bedeutung. Als besonders vorteilhaft hat sich hierbei die

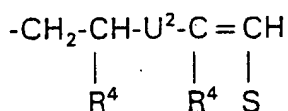
- 15 -

Verwendung von Polyethylenglykolmonovinylether ($p = 0$ und $m = 2$) erwiesen, wobei n vorzugsweise Werte zwischen 1 und 50 besitzt.

Als dritte erfindungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppe
 5 c) werden vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung eingesetzt. Als bevorzugte vinylische Polyalkylenglykol-Verbindung werden Derivate entsprechend der Formel VI verwendet,



15 worin S -H, oder COO_aM und $\text{U}^1 = -\text{CO}-\text{NH}-$, -O- oder $-\text{CH}_2\text{O}-$ bedeutet, d.h. es handelt sich um die Säureamid-, Vinyl- oder Allylether der entsprechenden Polypropylenglykol- bzw. Polypropylenglykol-Polyethylenglykol-Derivate. x kann eine Zahl von 1 bis 150 und y von 0 bis
 20 15 sein. R^6 kann entweder $= \text{R}^1$ sein oder



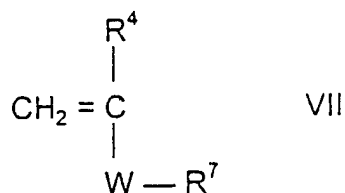
25 bedeuten, worin $\text{U}^2 = -\text{NH}-\text{CO}-$, -O- sowie $-\text{OCH}_2-$ und $\text{S} = -\text{COO}_a\text{M}$ und vorzugsweise -H ist.

Im Falle von $\text{R}^6 = \text{R}^2$ und R^2 vorzugsweise H handelt es sich um die
 30 Polypropylenglykol(-Polyethylenglykol)-Monamide bzw. Ether der entsprechenden Acryl- ($\text{S} = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{H}$), Methacryl- ($\text{S} = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{CH}_3$) oder Maleinsäure- ($\text{S} = \text{COO}_a\text{M}$, $\text{R}^4 = \text{H}$)-Derivate. Beispiele für solche Monomere sind Maleinsäure-N-(methylpolypropylenglykol)-monoamid,

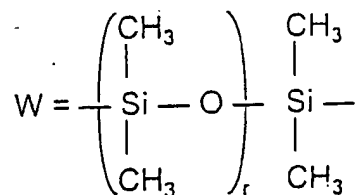
Maleinsäure-N-(methoxy-polypropylenglykol-polyethylenglykol-)monoamid,
Polypropylenglykol-vinylether und Polypropylenglykol-allylether.

Im Falle von $R^6 \neq R^2$ handelt es sich um bifunktionelle Vinylverbindungen,
deren Polypropylenglykol-(Polyethylenglykol-)Derivate über Amid- oder
Ethergruppen (-O- bzw. -OCH₂-) miteinander verbunden sind. Beispiele für
solche Verbindungen sind Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure,
Polypropylenglykoldiacrylamid, Polypropylenglykoldimethacrylamid,
Polypropylenglykoldivinylether, Polypropylenglykoldiallylether.

Als vinylische Polysiloxan-Verbindung werden Derivate entsprechend der
Formel VII bevorzugt,

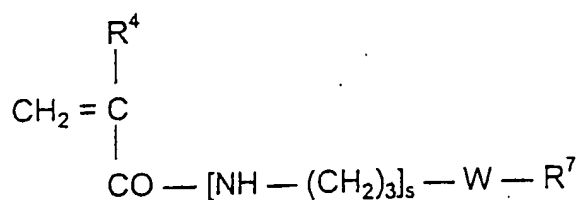


wobei $R^4 = -H$ oder CH_3 ,



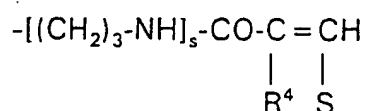
und $r = 2$ bis 100 und $R^7 = R^2$ ist. Beispiele für solche Monomere sind
Monovinylpolydimethylsiloxan.

Als weitere vinylische Polysiloxan-Verbindung können Derivate der Formel
VIII verwendet werden,



VIII

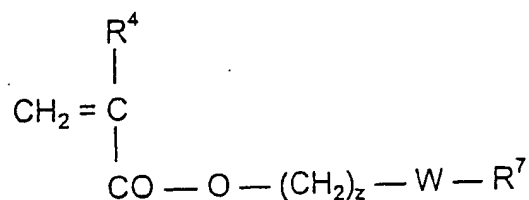
worin $s = 1$ oder 2 ist, R^4 und W die oben genannte Bedeutung besitzen und R^7 entweder $= R^2$ oder



sein kann und S die oben angegebene Bedeutung aufweist und vorzugsweise Wasserstoff oder $-COOR^5$ darstellt.

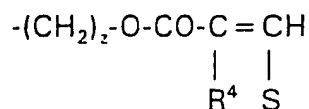
Beispiele für solche Monomere mit einer Vinylfunktion ($R^7 = R^2$) sind Polydimethylsiloxanpropylmaleinamidsäure oder Polydimethylsiloxandipropylaminomaleinamidsäure. Im Falle von $R^7 \neq R^2$ handelt es sich um Divinylverbindungen wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(propylmaleinamidsäure) oder Polydimethylsiloxan-bis-(dipropylaminomaleinamidsäure).

Als weitere vinyliche Polysiloxan-Verbindung wird vorzugsweise ein Derivat entsprechend der Formel IX verwendet:



IX

worin z 0 bis 4 ist und R^4 bzw. W die oben genannte Bedeutung besitzen. R^7 kann entweder R^2 oder



5

sein, wobei S die oben angegebene Bedeutung aufweist und bevorzugt Wasserstoff bedeutet. Beispiele für solche monovinylischen Verbindungen ($\text{R}^7 = \text{R}^1$) sind Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-methacrylat).

10

Im Falle von $\text{R}^7 \neq \text{R}^2$ handelt es sich um Divinylverbindungen wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat).

15

Als vinylische Esterverbindung werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Derivate der Formel X eingesetzt,



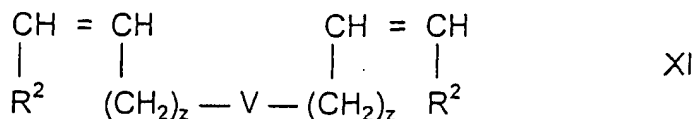
20

worin $\text{S} = \text{COO}_a\text{M}$ oder $-\text{COOR}^5$ bedeuten und R^5 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen ist. a und M besitzen die oben genannte Bedeutung. Beispiele für solche Esterverbindungen sind Di-n-butylmaleinat bzw. -fumarat oder Mono-n-butylmaleinat- bzw. -fumarat.

25

Desweiteren können auch Verbindungen der Formel XI eingesetzt werden

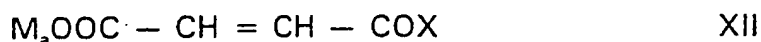
30



worin z 0 bis 4 ist und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzt. V kann hierbei W (also eine Polydimethylsiloxan-Gruppierung) sein, was einer Dialkenylpolydimethylsiloxan-Verbindung wie z.B. Divinylpolydimethylsiloxan entspricht. Alternativ hierzu kann V auch $-O-CO-C_6H_4-CO-O-$ sein. Diese Verbindungen stellen Dialkenylphthalsäure-Derivate dar. Ein typisches Beispiel für solche Phthalsäure-Derivate ist Diallylphthalat.

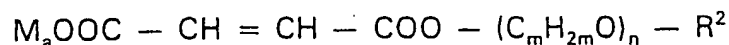
Die Molekulargewichte der Verbindungen, welche die Baugruppe c) bilden, können in weiten Grenzen variiert werden und liegen vorzugsweise zwischen 150 und 10.000.

Als vierte Komponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere werden vorzugsweise 5 bis 20 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats der Formel XII:



verwendet, a , M und X die oben bereits angegebene Bedeutung haben.

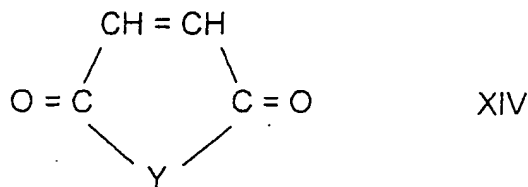
Für den Fall $X = OM_a$ leitet sich das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat ab von Maleinsäure, Fumarsäure, ein- oder zweiwertige Metallsalze dieser Dicarbonsäuren, wie dem Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumsalz bzw. Salze mit einem organischen Aminrest. Monomere, welche die Einheit Ia bilden, können weiter Polyalkylenglykolmonoester der oben genannten Säuren mit der allgemeinen Formel XIII:



aufweisen, worin a , m , n und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Die vierte Komponente kann sich auch ableiten von den ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Imiden der allgemeinen Formel XIV (5 bis 20 Mol-%)

5



mit der oben angegebenen Bedeutung für Y.

10

Erfindungsgemäß können nach einer bevorzugten Ausführungsform noch bis zu 50, vorzugsweise bis zu 20 Mol-% auf die Summe der Baugruppen a) bis d) bezogen weitere Monomere wie oben beschrieben eingesetzt werden.

15 Die Copolymere der Erfindung können nach den üblichen Copolymerisationsmethoden hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass man erfindungsgemäß ohne Lösemittel oder aber in wässriger Lösung arbeiten kann. In beiden Fällen handelt es sich um drucklose und daher sicherheitstechnisch unbedenkliche Reaktionen.

20

Wird das Verfahren in wässriger Lösung durchgeführt, so erfolgt die Polymerisation bei 20 bis 100 °C mit Hilfe eines üblichen Radikalstarters, wobei die Konzentration der wässrigen Lösung vorzugsweise auf 30 bis 50 Gew.-% eingestellt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird
25 die radikalische Polymerisation im sauren pH-Bereich durchgeführt, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 6,5, wobei die herkömmliche Initiatoren wie H₂O₂ verwendet werden können, ohne dass es zu einer befürchteten Etherspaltung kommt, wodurch die Ausbeuten sehr stark beeinträchtigt würden.

30

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise so gearbeitet, dass das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat, welches die Strukturgruppe d)

bildet, in teilneutralisierter Form in wässriger Lösung, bevorzugt zusammen mit dem Polymerisationsinitiator vorgelegt wird und die übrigen Monomeren zudosiert werden, sobald die erforderliche Reaktionstemperatur in der Vorlage erreicht ist. Separat können Polymerisations-Hilfsmittel zugegeben
5 werden, welche die Aktivierungsschwelle des vorzugsweise peroxidischen Initiators senken, sodass die Copolymerisation bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen kann. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat als auch der Radikalbildner in separaten oder gemeinsamen Zuläufen der Reaktorvorlage
10 zudosiert. Hierdurch wird das Problem der Wärmeabführung in idealer Weise gelöst.

Es ist aber auch möglich, die die Strukturgruppe b) bildenden Polyoxyalkylenglykol-Alkenylether vorzulegen und das Mono- oder
15 Dicarbonsäure-Derivat (Baugruppe a)) so zuzudosieren, dass eine gleichmäßige Verteilung der Monomereinheiten über die Polymerkette erreicht wird.

Die Art der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, -aktivatoren und
20 sonstiger Hilfsmittel, wie z. B. Molekulargewichtsregler, ist nicht kritisch. Als Initiatoren können die üblichen Radikalspender verwendet werden, wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, tert. Butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Natriumperoxid, 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, Azobis-(isobutyronitril) usw. Kommen
25 Redoxsysteme zum Einsatz, so werden z.B. die oben genannten Initiatoren mit reduzierend wirkenden Aktivatoren kombiniert. Beispiele für derartige Reduktionsmittel sind Fe(II)-salze, Natriumhydroxymethansulfinat-Dihydrat, Alkalimetallsulfite und -metabisulfite, Natriumhypophosphit, Hydroxylaminhydrochlorid, Thioharnstoff usw.

30

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymere besteht darin, dass sie auch ohne Lösemittel hergestellt werden können, was mit Hilfe der

üblichen radikalischen Starter bei Temperaturen zwischen 60 und 150 °C erfolgen kann. Diese Variante ist aus wirtschaftlichen Gründen insbesondere dann vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäßen Copolymere in wasserfreier Form direkt ihrer Verwendung zugeführt werden sollen, weil dann eine
5 aufwendige Abtrennung des Lösemittels, insbesondere des Wassers (beispielsweise durch Sprühtrocknung) entfällt.

Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen anorganischer und organischer
10 Feststoffe, insbesondere solchen auf der Basis von mineralischen oder bituminösen Bindemitteln wie Zement, Gips, Kalk, Anhydrit oder sonstige Calciumsulfat-basierenden Baustoffen, oder auf Basis von pulverförmigen Dispersionsbindemitteln, wobei sie zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht
15 des mineralischen Bindemittels eingesetzt werden. Aber auch in den Bereichen keramische Massen, Feuerfestmassen sowie Ölfeldbaustoffe können die erfindungsgemäßen Copolymere hervorragend eingesetzt werden.

20 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

25

In einem 10 l-Doppelwandreaktionsgefäß mit Thermometer, Rührer, Rückflusskühler und zwei Eingängen für separate Zuläufe wurden 3300 g (3,00 Mol) Methylpolyethylenglykol-1 100-monovinylether (mittleres Molekulargewicht 1100 g/Mol) als Schmelze bei 50 °C vorgelegt. Es
30 wurden 3200 g Leitungswasser zugesetzt, wobei eine stark alkalische wässrige Lösung des Vinylethers erhalten wurde. Unter Rühren und Kühlen wurden 58,80 g (0,60 Mol) Maleinsäureanhydrid gelöst in 137,20 g Wasser

(entsprechend einer 30 %igen Lösung) sowie separat 10,86 g 20 %ige wässrige Natronlauge zugesetzt, wobei die Temperatur unter 30 °C gehalten wurde.

5 Anschließend wurden 33,00 g (0,0165 Mol) eines Umsetzungsproduktes aus einem butanolgestarteten monofunktionellen NH_2 -terminierten Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymerisat (EO 4, PO 27; Molekulargewicht 1800 g) mit Maleinsäureanhydrid unter kurzzeitigem intensiven Rühren zugesetzt und nacheinander 930 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,97 g 3-Mercaptopropionsäure und 34,40 g 50 %iges wässriges Wasserstoffperoxid
10 zugesetzt. Bei einer Temperatur von 30 °C wurden anschließend 281,00 g (3,90 Mol) Acrylsäure gelöst in 843 g Leitungswasser (25 %ige Lösung) enthaltend eine zusätzliche Reglermenge von 17,90 g 3-Mercaptopropionsäure über einen Zeitraum von 75 Minuten dem
15 Vorlagegemisch zugesetzt. Separat hierzu erfolgte die Dosierung von 252 ml einer 2 %igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxymethansulfonatdihydrat über einen Zeitraum von 97 Minuten, wobei die Temperatur auf maximal 35,8 °C anstieg.

20 Nach beendeter Zugabe wurde noch 15 Minuten gerührt, bei 30 °C und durch Zugabe von 801,70 g 20 %iger wässriger Natronlauge ein pH-Wert von 6,50 eingestellt. Die gelblich gefärbte trübe wässrige Zubereitung enthielt 41,6 Gew.-% Feststoff. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Copolymerisates betrug 35 350 g/Mol, Ausbeute: 9220 g.

25

Beispiel 2

Es wurde - wie unter Beispiel 1 beschrieben - verfahren, jedoch wurde anstelle des dort verwendeten Vinylethers (MW = 1 100) ein Vinylether mit
30 dem mittleren Molekulargewicht 2000 g/Mol verwendet.

- 24 -

Folgende Einsatzmengen der strukturbildenden Komponenten wurden verwendet:

	205,60 g	(2,853 Mol)	Acrylsäure
5	3156,80 g	(1,5784 Mol)	Methylpolyethylenglykol-2000-monovinylether
	47,35 g	(0,025 Mol)	Poly(PO-block-EO)-maleinamidsäure (MW 1900 g/Mol)
	92,80 g	(0,946 Mol)	Maleinsäureanhydrid

10

Es wurden 8705,2 g eines trüben, gelblich gefärbten Produktes mit 42,0 Gew.-% Feststoffgehalt. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht lag bei 32150 g/Mol.

15 Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden anstatt der dort verwendeten Acrylsäure 218,40 g (1,95 Mol) Itaconsäureanhydrid als 25 %ige wässrige Lösung als Zulauf 1 verwendet. Das nach der Neutralisation mit Natronlauge
20 (25 %) erhaltene wässrige Copolymerisat hatte ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 25400 g/Mol (Feststoffgehalt 43,0 Gew.-%).

Beispiel 4

25 Es wurde verfahren wie unter Beispiel 1 beschrieben, wobei folgende Änderungen vorgenommen wurden:

Zusätzlich zu den vorgelegten

	58,80 g	(0,60 Mol)	Maleinsäureanhydrid
30	3300,00 g	(3,00 Mol)	Methylpolyethylenglykol-1100-monovinylether
	33,00 g	(0,0165 Mol)	Poly(EO-block-PO)-maleinamidsäure

- 25 -

wurden

175,00 g (0,50 Mol) eines Methylpolyethylenglykolmethacrylates
(MW = 350 g/Mol)

in das Vorlagegemisch gegeben.

5

Der Anteil von Acrylsäure im Zulauf 1 blieb unverändert (3,90 Mol). Wie im Beispiel 1 wurde eine gelblich gefärbte trübe lagerstabile wässrige Suspension erhalten mit einem Feststoffgehalt von 42,7 Gew.-% (M = 39900 g/Mol, Ausbeute: 9402 g).

10

Beispiel 5

Ein Copolymer aus

15

1,37 Mol Methacrylsäure (Zulauf)
0,68 Mol Ethylenglykolmonovinylether (Vorlage)
0,005 Mol Poly(EO₄-block-PO₂₇)-maleinsäuremonoamid (Vorlage)
0,55 Mol Methylpolyethylenglykol-1 100-monomaleinat (Vorlage)
0,10 Mol Maleinsäureanhydrid (Zulauf)

20

wurde wie Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wobei jedoch anstelle von Acrylsäure, Methacrylsäure als 25 %ige wässrige Lösung zugegeben wurde. Außerdem wurde ein zusätzlicher Zulauf bestehend aus einer 25 %igen Maleinsäureanhydridlösung in Wasser verwendet. Zusätzlich wurde in der
25 Vorlage Methylpolyethylenglykol-1 100-monomaleinat eingesetzt.

Das erhaltene weiße wässrig-trübe Endprodukt enthielt einen Polymergehalt von 43,7 Gew.-% bei einem mittleren Molekulargewicht von 36500 g/Mol.

30

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden zusätzlich 78,00 g (0,75 Mol)

Styrol in der Vorlage dispergiert. Das geruchlose Endprodukt hatte eine hellgelbe Farbe (Feststoffgehalt: 42,0 Gew.-%; MW = 37000 g/Mol).

Beispiel 7

5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei statt des Umsatzproduktes von Poly(EO-block-PO)-amin mit Maleinsäureanhydrid eine reine Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW = 2000) in einer Menge von 30,00 g (0,150 Mol) verwendet wurde.

10

Feststoffgehalt des Endproduktes: 41,3 Gew.-%

Gewichtsmittleres Molekulargewicht: 36400 g/Mol

Beispiele 8 bis 10

15

In den Beispielen 8, 9 und 10 wurden folgende antilufteinführenden Komponenten verwendet (sonst wie Beispiel 1):

Beispiel 8: 0,010 Mol Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat) (MW 1100)

20

Beispiel 9: 0,350 Mol Di-n-Butylmaleinat

Beispiel 10: 0,0075 Mol Polydimethylsiloxan-bis-(dipropyl-aminomaleinamidsäure) (MW 5400)

25

In den nachfolgend beschriebenen Anwendungsbeispielen 1 und 2 werden erfindungsgemäße Copolymere der Beispiele 1 bis 10 mit den bekannten Betonzusatzmitteln der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 verglichen.

Beispiel 11

30

In einem 500 ml Doppelwandreaktionsgefäß wurden vorgelegt:

24,2 g Methylpolyethylenglykol-1100-monovinylether (0,022 Mol), mit N₂ inertisiert und auf 85 °C aufgeheizt.

Aus drei verschiedenen Zuläufen wurden über einen Zeitraum von 120 min zugesetzt:

1. 25,48 g (0,26 Mol) MSA gelöst in 217,8 g (0,198 Mol) Methylpolyethylenglykol-1100-monovinylether sowie 2,68 g (0,01 Mol) Dibutylmaleinat (Temperatur des Zulaufs: 50 °C)
2. 36,72 g (0,51 Mol) Acrylsäure
3. 6,14 g Azo-bis-isobutyronitril in 50 ml Aceton

Nach vollständiger Zugabe erfolgte eine 2-stündige Nachreaktion unter gleichzeitiger Entfernung des Acetons.

Das Produkt (braun) wurde mit der gleichen Menge (ca. 307 g) Wasser verdünnt und mit 20 %-iger Natronlauge auf pH 7,0 neutralisiert.

- Feststoffgehalt des Endprodukts: 38,0 Gew.-%
- Molekulargewicht (Gewichtsmittel): 30 200 g/Mol
- Aussehen: trüb, braun

Vergleichsbeispiel 1

- Käufliches Betonfließmittel "Melment L 10" auf der Basis eines sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Polykondensates.

Vergleichsbeispiel 2

- Maleinsäuremonoester-Styrol-Copolymerisat mit der Handelsbezeichnung POZZOLITH 330 N.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 der DE 195 13 126 A 1 wurde nachvollzogen und das erhaltene Produkt als Vergleich herangezogen.

5

Die wässrigen Copolymerisat-Zubereitungen der Erfindung und die Mittel der drei Vergleichsbeispiele wurden vergleichend getestet als Fließmittel in zementhaltigen Suspensionen.

10 Hierbei werden die überragenden Verarbeitungseigenschaften (Slump loss-Verfahren) der Gruppe wässriger Produkte der Erfindung in einer Transportbetonrezeptur belegt, während ihre Tendenz sehr hohe Frühfestigkeiten auszubilden infolge einer extrem hohen Reduktion des Wasser : Zement-Anteils in einer Rezeptur zur Herstellung von
15 Betonfertigteilen belegt wird.

Anwendungsbeispiel 1 (Transportbetonherstellung)

Normgemäß wurden in einem Betonzwangsmischer 4,5 kg Portlandzement
20 (CEM I 42,5 R Kiefersfelden) mit 33,0 kg Zuschlägen (Sieblinie 0 bis 32 mm) und 2,7 kg Wasser (einschließlich des Wassers aus dem Zusatzmittel) vermischt.

Die wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen bzw. der
25 Vergleichsprodukte wurden zugesetzt und 10 bzw. 40 Minuten nach Zugabe des Additives erfolgte die Bestimmung der Ausbreitmasse nach DIN 1048 (Doppelbestimmung).

Im Anschluss an die Messung der Ausbreitmasse nach 10 Minuten wurden
30 Prüfkörper mit 15 x 15 x 15 cm Kantenlänge hergestellt und die Druckfestigkeit nach 24 h sowie der Luftporenanteil (aus dem Raumgewicht der erhärteten Prüfkörper) bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1: Transportbeton-Prüfergebnisse

Zusatz- mittel	Feststoff [% w/w]	Dosierung ¹⁾ [% w/w]	Ausbreitmaß in cm nach		Luft [% v/v]	24 h-Druckf. [MPa]
			10 min.	40 min.		
Bsp. 1	41,6	0,20	67,00	58,50	2,1	14,4
Bsp. 2	42,0	0,25	65,50	59,00	2,4	14,8
Bsp. 3	43,0	0,20	63,25	56,50	1,9	15,0
Bsp. 4	42,7	0,20	62,75	57,00	2,3	14,0
Bsp. 5	43,7	0,20	65,00	56,00	2,6	14,2
Bsp. 6	42,0	0,20	62,75	55,75	2,9	15,3
Bsp. 7	41,3	0,20	67,25	57,00	1,7	14,9
Bsp. 8	41,5	0,20	65,75	56,25	1,4	15,1
Bsp. 9	42,3	0,20	67,75	60,00	3,0	14,0
Bsp. 10	42,0	0,20	66,50	59,00	1,3	15,2
Vgl. 1	45,3	0,58	57,25	41,00	1,6	15,0
Vgl. 2	34,9	0,25	53,75	44,75	2,5	13,7
Vgl. 3	37,0	0,25	58,50	48,50	1,9	11,3

1) Polymerfeststoff bezogen auf das Zementgewicht

280 kg CEM I/m³ Beton

Anwendungsbeispiel 2 (Fertigteilbetonrezeptur)

Die Durchführung erfolgte wie im Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, jedoch mit 5,75 kg Zement, 2,3 kg Wasser (einschl. Wasser aus dem Additiv) und 33,0 kg Zuschlag mit leicht veränderter Sieblinie.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2: Prüfergebnisse ausgewählter Produkte in Fertigteilbeton

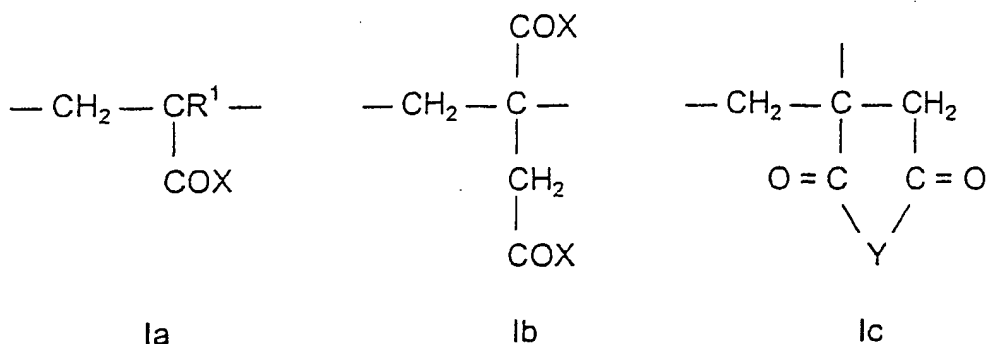
5	Zusatz- mittel	Feststoff [% w/w]	Dosierung ¹⁾ [% w/w]	Ausbreitmaß in cm nach		Luft [% v/v]	24 h-Druckf. [MPa]
				10 min.	40 min.		
	Bsp. 1	41,6	0,30	56,50	53,25	1,8	39,6
	Bsp. 2	42,0	0,24	60,75	56,50	1,4	40,4
	Bsp. 3	43,0	0,30	59,25	55,00	1,9	38,9
	Bsp. 6	42,0	0,30	56,75	54,75	2,4	40,1
10	Bsp. 7	41,3	0,30	60,00	54,25	1,3	39,9
	Vgl. 1	45,3	0,92	37,50	-	1,4	38,7
	Vgl. 2	34,9	0,30	48,50	40,00	1,9	34,6
	Vgl. 3	37,0	0,30	49,75	43,25	1,7	19,4

¹⁾ Polymerfeststoff bezogen auf das Zementgewicht15 350 kg CEM I/m³ Beton

Ansprüche

1. Copolymeres auf Basis der Reste von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, dadurch gekennzeichnet, dass sie

- a) 51 bis 95 Mol.-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib und/oder Ic



worin R^1 = Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

$\text{X} = \text{O}_a\text{M}, -\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2, -\text{NH}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2,$

$\text{M} =$ Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, ein Ammoniumion oder einen organischen Aminrest,

$a = \frac{1}{2}$ oder 1,

$\text{R}^2 =$ Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen,

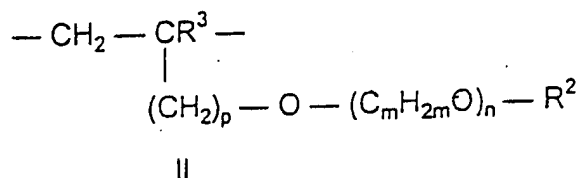
$\text{Y} = \text{O}, \text{NR}^2,$

$m = 2$ bis 4 und

$n = 0$ bis 200

bedeuten,

- b) 1 bis 48,9 Mol-% Baugruppen der allgemeinen Formel II



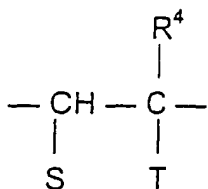
worin

R^3 Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen

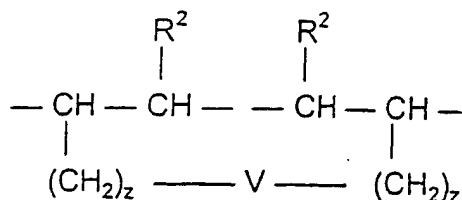
p 0 bis 3

bedeuten und R^2 , m und n die oben genannte Bedeutung besitzen,

- c) 0,1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb



IIIa



IIIb

worin

$S = \text{H, -COO}_a\text{M, -COOR}^5$

$T = \text{-U}^1\text{-(CH-CH}_2\text{-O)}_x\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{O)}_y\text{-R}^6$

|
 CH_3

-W-R^7

$\text{-CO-[NH-(CH}_2)_3]_5\text{-W-R}^7$

$\text{-CO-O-(CH}_2)_z\text{-W-R}^7$

$\text{-(CH}_2)_z\text{-V-(CH}_2)_z\text{-CH=CH-R}^2$

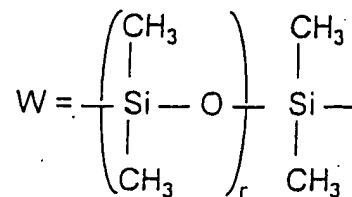
-COOR^5 im Falle von $S = \text{-COOR}^5$ oder COO_aM

$\text{U}^1 = \text{-CO-NH-, -O-, -CH}_2\text{-O-}$

$\text{U}^2 = \text{-NH-CO-, -O-, -OCH}_2\text{-}$

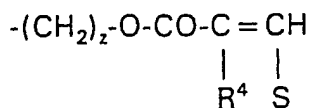
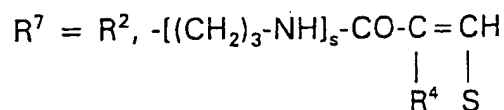
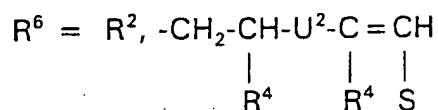
- 33 -

V = -O-CO-C₆H₄-CO-O- oder -W-



R⁴ = H, CH₃

R⁵ = aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen



r = 2 bis 100

s = 1, 2

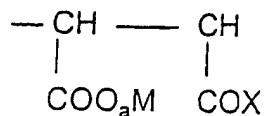
z = 0 bis 4

x = 1 bis 150

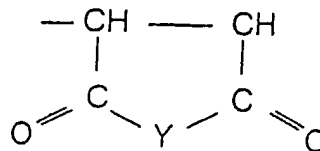
y = 0 bis 15

bedeuten sowie

d) 0 bis 47,9 Mol Baugruppen der allgemeinen Formel IVa und/oder IVb enthalten



IVa



IVb

worin a, M, X und Y die oben angegebene Bedeutung besitzen.

2. Copolymeres nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass R¹ einen Methylrest darstellt.
3. Copolymeres nach den Ansprüchen 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass M ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, ausgewählt aus der
Gruppe Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen, ist.
4. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Falle von R² = Phenyl der Phenylrest durch eine oder
mehrere Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäure-Gruppe substituiert
ist.
5. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass in der Formel II p = 0 und m = 2 bedeuten.
6. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass es 55 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib
und/oder Ic, 19,5 bis 39,5 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,5 bis

2 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb sowie 5 bis 20 Mol-% Baugruppen der Formel IVa und/oder IVb enthält.

- 5 7. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass es zusätzlich bis zu 50 Mol.-%, insbesondere bis zu 20 Mol.-%,
bezogen auf die Summe der Baugruppen der Formel I, II, III und IV
Baugruppen enthält, deren Monomere ein Vinyl- oder
(Meth-)Acrylsäure-Derivat ist.
- 10 8. Copolymeres nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die zusätzlichen Baugruppen aus monomerem Vinylderivat
Styrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Ethylen, Propylen,
15 Isobuten, N-Vinylpyrrolidon, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure,
Vinylsulfonsäure oder Vinylphosphonsäure gebildet sind.
9. Copolymeres nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die zusätzlichen Baugruppen aus monomerem
(Meth-)Acrylsäurederivat Hydroxyalkyl(meth)acrylat, Acrylamid,
Methacrylamid, AMPS, Methylmethacrylat, Methylacrylat,
Butylacrylat oder Cyclohexylacrylat gebildet sind.
- 25 10. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass es ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 100.000 g/Mol
aufweist.
- 30 11. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren nach einem der
Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,

- 36 -

dass man 51 bis 95 Mol-% eines ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivats, 1 bis 48,9 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 0,1 bis 5 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung sowie 0 bis 55 Mol-% eines Dicarbonsäure-Derivats mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.

12. Verfahren nach Anspruch 11,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass man 55 bis 75 Mol-% eines ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure-Derivats, 19,5 bis 39,5 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 0,5 bis 2 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung und 5 bis 20 Mol-% eines Dicarbonsäure-Derivats einsetzt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 und 12,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass man noch zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den Formeln I, II, III und IV eines Vinyl- oder (Meth-)Acrylsäure-Derivats copolymerisiert.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass man die Polymerisation in wässriger Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C durchführt.

15. Verfahren nach Anspruch 14,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die Konzentration der wässrigen Lösung 30 bis 50 Gew.-% beträgt.

- 37 -

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Polymerisation ohne Lösemittel mit Hilfe eines
radikalischen Starters bei Temperaturen von 20 bis 150 °C
durchführt.
17. Verwendung eines Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 10
als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen auf Basis von
mineralischen oder bituminösen Bindemitteln, insbesondere Zement,
Gips, Kalk, Anhydrit, oder sonstige auf Calciumsulfat-basierende
Bindemittel sowie auf Basis von pulverförmigen
Dispersionsbindemitteln.
18. Verwendung eines Copolymeren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass es in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1
bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des mineralischen
Bindemittels, eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte or Application No

PCT/EP 00/02251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/04 C04B24/26 C08F216/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 736 553 A (SKW TROSTBERG) 9 October 1996 (1996-10-09) cited in the application claims 1,17 ---	1-18
X	EP 0 894 811 A (SKW TROSTBERG) 3 February 1999 (1999-02-03) claims 1,15 -----	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

g document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2000

Date of mailing of the international search report

06/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter national Application No

PCT/EP 00/02251

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 736553 A	09-10-1996	DE 19513126 A	10-10-1996
		BG 100477 A	31-01-1997
		BR 9601288 A	13-01-1998
		CA 2173570 A	08-10-1996
		CZ 9600945 A	16-10-1996
		HU 9600903 A	28-04-1997
		JP 8283350 A	29-10-1996
		NO 961258 A	08-10-1996
		PL 313654 A	14-10-1996
		SK 43296 A	05-03-1997
		TR 960909 A	21-10-1996
		US 5798425 A	25-08-1998
EP 894811 A	03-02-1999	DE 19834173 A	04-02-1999
		JP 11116643 A	27-04-1999
		PL 327787 A	15-02-1999

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Inter Aktenzeichen

PCT/EP 00/02251

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F220/04 C04B24/26 C08F216/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 736 553 A (SKW TROSTBERG) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,17	1-18
X	EP 0 894 811 A (SKW TROSTBERG) 3. Februar 1999 (1999-02-03) Ansprüche 1,15	1-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter Aktenzeichen

PCT/EP 00/02251

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 736553 A	09-10-1996	DE 19513126 A	10-10-1996
		BG 100477 A	31-01-1997
		BR 9601288 A	13-01-1998
		CA 2173570 A	08-10-1996
		CZ 9600945 A	16-10-1996
		HU 9600903 A	28-04-1997
		JP 8283350 A	29-10-1996
		NO 961258 A	08-10-1996
		PL 313654 A	14-10-1996
		SK 43296 A	05-03-1997
		TR 960909 A	21-10-1996
		US 5798425 A	25-08-1998
EP 894811 A	03-02-1999	DE 19834173 A	04-02-1999
		JP 11116643 A	27-04-1999
		PL 327787 A	15-02-1999